

下水道用モルタルの耐硫酸性に関する研究

高野 修壮*・米倉 亜州夫**・伊藤 秀敏**・山本 修照***

(平成21年10月31日受理)

A Study on the Deterioration of Mortar Due to Sulfuric Acid Attack in Sewerage

Shuso KONO, Asuo YONEKURA, Hidetoshi ITO and Nobuteru YAMAMOTO

(Received Oct. 31, 2009)

Abstract

The deterioration of mortar caused by sulfuric acid attack using cementitious materials was investigated. To prevent the mass reduction in a dilute sulfuric acid solution, we increased content of admixture (silica fume, blast furnace fume, blast furnace slag, fly ash, and whetstone powder) and decreased cement content. But, in spite of small weight loss in a dilute sulfuric acid solution, large penetration of sulfuric acid into mortar occurred in case of mortar with low compressive strength. Therefore, sulfuric resistance should be estimated both from weight loss and from penetration.

Key Words: prevention of sulfuric acid, mixture materials, weight loss, blast furnace slag silica fume, whetstone powder, sewerage

1. 諸 言

近年、下水道内部のコンクリートの劣化が進んでおり、問題となっている。劣化メカニズムについて説明すると、下水部の嫌気性環境で生息する硫酸塩還元細菌によって下水内の硫酸イオンが食され硫化水素が排出される。その硫化水素が気中部に拡散し、好気性環境に生息している硫黄酸化細菌によって硫化水素が硫酸に変えられる。そして、その硫酸が結露水に溶け込みコンクリートを侵食し、コンクリートの硫酸による劣化が生じる。今までの研究により¹⁾²⁾、コンクリートを耐硫酸性にするためには、セメントの量を出来るだけ小さくして、セメントと水との水和反応によって生成される水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量を小さくすることが有効であることが明らかになっている。そこで、配合においてセメントの使用量を減ずるために混和材を混合すること、及び混和材のポズラン反応や潜在水硬

性の反応によって生成した水酸化カルシウムを消費してしまうことによって耐硫酸化が得られている。混和材としては、今までに研究してきた高炉フューム、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ等について調べたが、新たに、砥石を加工する際に集塵粉として採取できる砥石粉を使用した。砥石粉は、 Al_2O_3 と SiO_2 で大部分が構成されており、これまで主に使用してきた高炉フュームと違い、国内でも生産されており安定した供給量が得られる。また、これまでセメントに1, 2種類の混和材を混合して2成分系, 3成分系のモルタルを作製する事により耐硫酸性は向上してきたが、初期強度において高炉フュームを使用した配合以外は初期強度発現性が小さかった。そのため、本研究では安定した供給が得られ、かつ、要求を満たす初期強度を発現させることができ、耐酸性効果があるとみられるシリカヒュームも使用し、他の混和材と併用したモルタルの耐硫酸性を検討した。その際、セメント使用量を50%とし砥

* 広島工業大学大学院工学研究科建設工学専攻

** 広島工業大学工学部

*** 大広エンジニアリング(株)

石粉、シリカフューム、高炉スラグ微粉末³⁾の3混和材及び砥石粉、シリカフューム、フライアッシュの3混和材のモルタルを作製した⁴⁾。また、シリカフュームを主体とし、ほかの混和材も入れてセメント50%と置換して、それぞれ重量比を変えながらモルタルを養生条件別に作製し、それらを下水道内部よりも著しく強酸である希硫酸濃度5%に浸漬した後、質量変化測定、圧縮強度試験、及び硫酸浸透深さ測定から比較検討を行った。また、東京都下水道局コンクリート改修技術マニュアル⁵⁾よりコンクリート表面断面修復材の要求性能指標を参考値として用いて比較検討もした。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本試験で用いたセメントは、普通ポルトランドセメントで、混和材として、砥石粉、高炉フューム、高炉スラグ微粉末、シリカフュームおよびフライアッシュを使用した。砥石粉は、年間5～6万t排出されており、品質は安定している。構成物質がAl₂O₃約53%、SiO₂約37%を含み、その他TiO₂、FeO₃、CaOなども含んでいる。比表面積は普通ポルトランドセメントとほぼ同等の3000cm²/g程度で、密度は2.65g/cm³である。形状は、破碎しているため角ばっている。高炉ヒュームは、中国小型溶鋳炉の炉頂で集塵された微粒子で、平均粒径約4μm程度で1μm以下は10%程度である。比表面積は21000cm²/g、密度2.57g/cm³である。高炉スラグ微粉末は、密度2.85g/cm³、比表面積が約6000cm²/g、シリカフュームの密度は2.19g/cm³、比表面積が2×10⁵cm²/g、フライアッシュの密度は2.10g/cm³、比表面積が約3000cm²/gのものを使用した。使用した細骨材は広島県産の砕砂である。

2.2 モルタルの配合

本研究で用いたモルタル配合は、重量比でセメント量を50%、30%、20%として混和材をTable 1に示した比率でセメントと置換した。Table 1より、水結合材比を40%とし、セメント砂比を1:2とした。モルタルの配合は、シリカフュームを一般的に用いられる置換率10%から12.5%、20%にすることで初期強度が比較的早く発現するようにした。ただしシリカフュームは初期強度を発現するが、その後の強度増進が小さいため、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュと併用し、既往の研究より希硫酸中での質量減少率が小さかった砥石粉を混合することで3成分系、4成分系のモルタルを作製した。また、初期強度発現性の大きい高炉ヒュームはシリカフュームを混合せずフライアッシュとの3成分系モルタルとして作製し、そしてそれぞれの混和材/セメント比率に着目しながら耐硫酸性を

評価した。

Table1 Mix proportion of Mortar

No.	C	SF	BFS	BFF	WHS	FA
1	100	-	-	-	-	-
2	50	20	-	-	-	30
3	50	10	20	-	-	20
4	50	12.5	25	-	12.5	-
5	50	10	-	-	10	30
6	30	-	-	30	-	40
7	20	20	30	-	-	30

BFF : Blast furnace fume、BFS : Blast furnace slag

WHS : Whetstone powder

※ The number is the weight ratio (%)

※ The water cementitious material ratio W/B=40%。

2.3 試験方法

本研究では、砥石粉および高炉スラグ微粉末、シリカフューム、フライアッシュ、高炉ヒュームを用いたモルタルの²⁾硫酸劣化深さの測定による耐硫酸性を検討するため硫酸濃度5%の希硫酸に浸漬し、養生条件による質量変化の測定及びフェノールフタレイン液を用いた硫酸浸透深さの測定を行い、この両者から耐硫酸性を評価した。希硫酸に浸漬する場合、材齢3日で脱型してから84日間浸漬したもの、および脱型してから標準養生を28日間行った後に84日間浸漬したものの2種類とし、質量変化測定を行ったが両者を比較検討をする場合、28日間希硫酸浸漬後の結果を使用した。なお、5%の硫酸濃度を保つため週1回程度硫酸を入れ替え調整した。また、圧縮強度試験は300kN 万能試験機を用いて標準養生したモルタルを材齢1, 3, 7, 28日で行った。

(1) 質量変化測定

供試体寸法φ5×10cmのモルタル供試体の質量変化測定はFig.1の希硫酸浸漬後の写真の中で一番左上のセメント単味(黒丸の供試体)から分かるように、供試体表面部には泥状化した二水石膏が生成される。硫酸により劣化した部分を流水で剥ぎ取り、まだ劣化が進んでない表面が表れるようにし、水で洗い拭き取った後の質量変化測定を行った。

(2) 硫酸劣化深さの測定<剥離部部分(①)、浸透深さ(②)および硫酸劣化深さ(③)の測定>

供試体を希硫酸に材齢3日で脱型してから浸漬したものの、脱型してから標準養生28日後に浸漬したものをそれぞれ浸漬28日、56日、91日後に測定した。今回は東京都下水道局コンクリート改修技術マニュアルの参考値と合わ

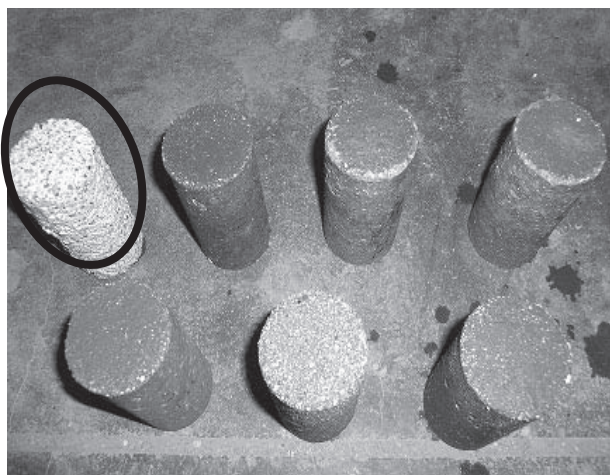


Fig.1 Mortar specimens exposed in the sulfuric acid solution

せて比較するため、28日後の硫酸劣化深さ (Fig.2-③) を検討する。測定部分は、侵食部分 (二水石膏化し剥離した部分 = Fig.2-①)、浸漬部分 (剥離はしていないが硫酸が浸透して酸性化している部分 = Fig.2-②) と称したそれぞれの深さとし、浸漬深さはフェノールフタレイン液を用いて測定した。なお、①+②の深さの合計を硫酸劣化③とした。また、①、②および③の測定部分は Fig. 2 のように供試体高さの上、中、下の部分を測定した。

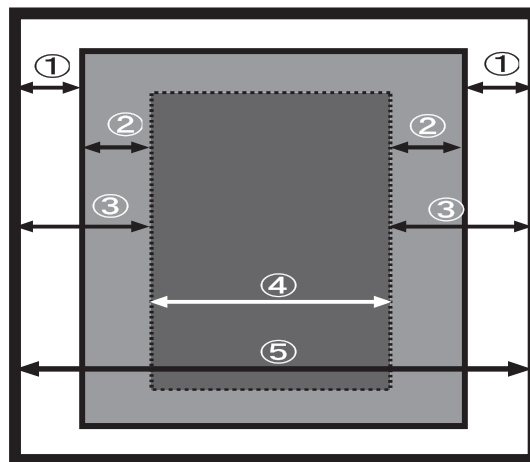
(3) 圧縮強度試験

圧縮強度試験は、材齢3日で標準養生を開始し、材齢3、7、28日後に300kN 万能試験機で測定した。また、材齢3日後に希硫酸に28日間浸漬したモルタルで原型を保っている供試体は同様に圧縮強度試験を行った。

3. 結果及び考察

3.1 希硫酸浸漬での質量変化測定による耐酸性判定

モルタルの希硫酸浸漬の劣化の進行状態としては、実験より大きく分けて2つの状況が観察された。1つは、たまねぎの皮が剥がれるように表面の部分が剥がれながら劣化していく状態。もう一つは、剥離は生じていないため、その分、質量変化が小さくなっている状態のもの2種類がある。そのため、質量変化と硫酸浸透深さの両者から、耐硫酸性を評価した。Fig.3 は材齢3日後に脱型し希硫酸に28日間浸漬したときの質量減少測定、Fig.4 は脱型後水中養生を28日間行い、その後希硫酸に28日間浸漬したときの質量減少を各セメント混入率毎に示した図である。このとき、Fig.3 より材齢3日で脱型してから希硫酸に28日間浸漬した場合、セメント単味に比べて混和材を混入した配合のモルタルが質量減少率5%以内と小さくなっている。特にこの中で注目すべきは、セメント量を50%にしたモルタルがセメント量30%、20%の配合に比べて質量減少率が



- ① : sulfuric acid erosion part
- ② : sulfuric acid penetration part
- ③ : sulfuric acid deterioration part (③=①+②)
- ④ : healthy part
- ⑤ : original size

Fig.2 The sulfuric acid penetration situation

Mortar exposed in dilute sulphuric acid for 28days at the age of 3days

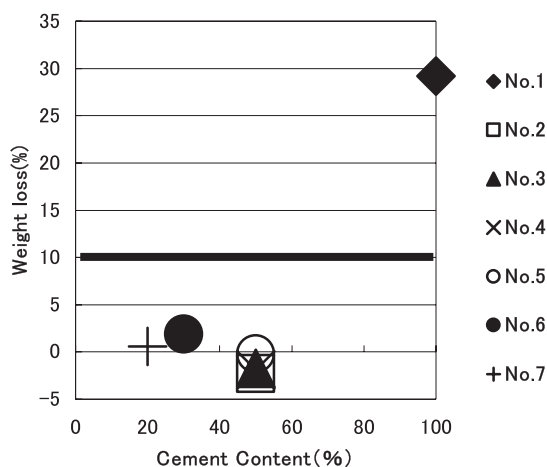


Fig.3 Relationship between weight loss and between cement content

小さいということである。これは、セメント量が極端に小さい場合、強度発現性が悪く、空隙が多いためである。この場合、耐硫酸性は向上しないということである。また、C50SF20FA30、C50SF10BFS20FA20、C50SF12.5BFS25MP12.5、C50SF10FA30MP10の配合がマイナスを示しているのは、希硫酸がスカスカになったモルタル表面部の空隙に浸透し質量が増加したと考えられる。次に、Fig.4 より、標準養生28日後に希硫酸浸漬した場合、先程の材齢3日で浸漬したモルタルの場合に比べて質量減少率が大きくなって

る。これらの関係を、Fig.5に示すと希硫酸浸漬時の材齢と28日間希硫酸浸漬後の質量減少率との関係より、標準養生期間が増大してから、すなわち、材齢が大きくなってから希硫酸に浸漬すると質量減少率が増加している。材齢28日で希硫酸に暴露した場合の質量減少率は材齢3日の場合より約3-5%大きくなった。中にはC20SF20BFS30FA30(No.7)のように7%以上増加したものもある。これは、養生期間が増大した事により水和反応が更に進み水酸化カルシウムの生成量が増え、より硫酸との反応により二水石膏の生成が増大したためと考えられる。Fig.3及びFig.4の太線は東京都下水道局⁵⁾の希硫酸浸漬28日後の断面修復材での規定値であり、今回の実験値と比較すると混和材を混入した配合は、いずれも基準を満たしており高い耐硫酸性が得られていると判断することになるが、実際はモルタルへの硫酸浸透深さがどの程度あるかを調べないと耐硫酸性を判断できない。そのため、次に侵食深さ(Fig.3-①)、浸透深さ(Fig.3-②)および硫酸劣化深さ(Fig.3-③)測定の結果について検討する。

3.2 剥離部分、浸透深さ及び硫酸浸透深さ測定による検討

硫酸劣化深さを測定する場合、表面の軟化した二水石膏を剥がした後のモルタルの表面にフェノールフタレイン液を散布し、上、中、下の位置での硫酸浸透深さを測りその平均値を求めた。また、硫酸浸透深さには2種類あり二水石膏化し剥離した部分(Fig.2-①)が小さくても、内部に硫酸が浸透しており酸性化している部分(Fig.2-②)のほうが大きくなる事もあり、これらに注意しながら測定した。Fig.6は材齢3日後、希硫酸に28日間浸漬したときの、侵食、浸透、硫酸劣化深さを配合別に表した図である。この図から、No.1のセメント単味の場合、①のみが存在し、②があまり存在していない。すなわち、二水石膏化しブヨブヨになって剥がれ落ちた部分の内部は、硫酸が浸透していない健全部④になっている。一方、剥離部分(①)が見られないNo.2,5,7は表面からの目視では、原型は留めているものの実際には硫酸が浸透しており、鉄筋コンクリートの場合、鉄筋腐食の原因となり、決して耐硫酸性を有しているとは言えない。従って、一番耐硫酸性を有しているのは、剥離部分及び浸透深さ合計の深さである硫酸劣化深さ(③=①+②)の小さい配合であると考えられる。ここではNo.2のC50SF20FA30の配合であるといえる。次にFig.7は材齢3日後脱型し、水中養生28日後に希硫酸浸漬28日間経過したときの侵食、浸透、硫酸劣化深さを配合別に表した図である。この図から、長期標準養生後に希硫酸暴露したため、水酸化カルシウムの生成量が増大し、従って二水石膏が増大し剥離したため、剥離部分(①)が全ての配合において発生しているのが認められる。この

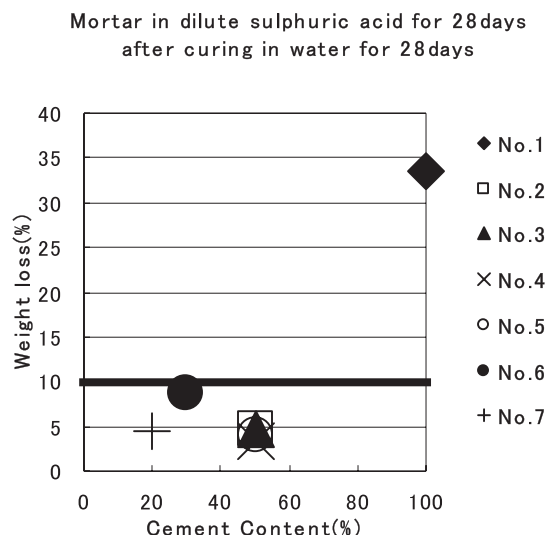


Fig.4 Relationship between weight loss and cement content

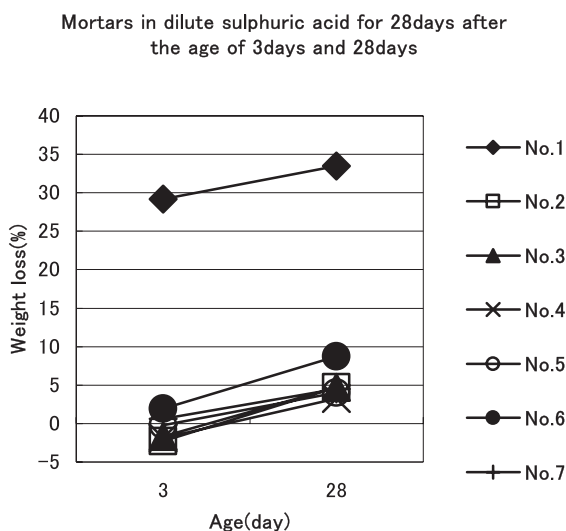


Fig.5 Relationship between weight loss and age of exposing in dilute sulphuric acid

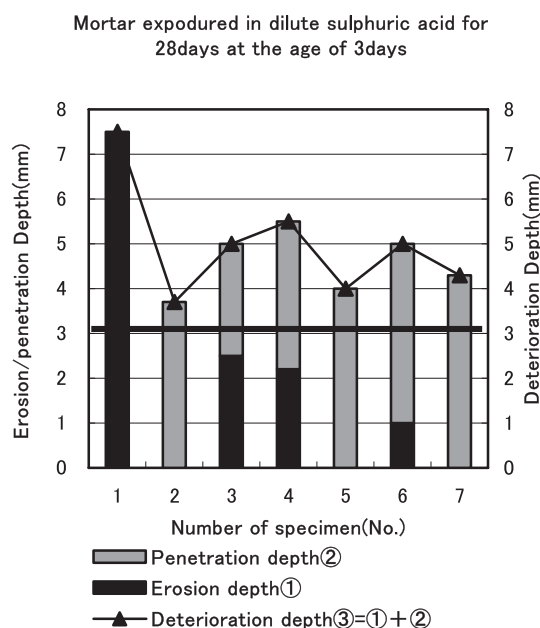


Fig.6 Deterioration depth according to the combination of Erosion depth and penetration depth

Mortar in dilute sulphuric acid for 28days after curing in water for 28days

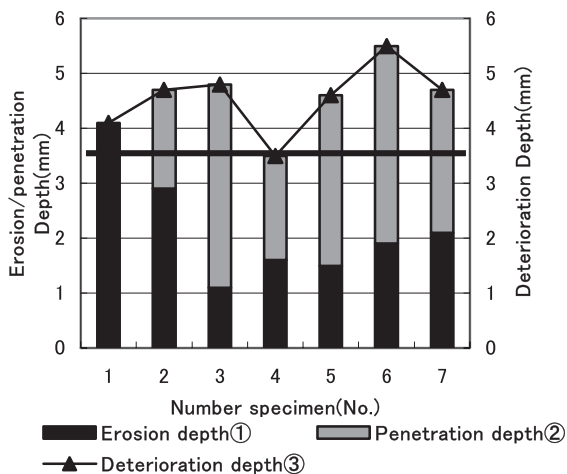


Fig.7 Deterioration depth according to the combination of Erosion depth and penetration depth

中で、No. 2, No. 5, No. 7 は材齢3日に浸漬した場合に比べ、剥離部分 (①) が増加した代わりに浸透深さ (②) が減少した。No. 3 は材齢3日に浸漬したものとは比べ、28日間水中養生をした場合の剥離部分 (①) が減少し浸透深さ (②) が増大した。No. 4 は材齢3日に浸漬したものとは比べ、28日間水中養生をしたものは剥離部分 (①) が減少し、浸透深さ (②) も減少した。No. 6 に関しては、剥離部分 (①) は増加し、浸透深さ (②) は減少した。このことから、モルタルを長期間養生した事により No. 5, 6, 7 の場合は硫酸劣化深さ (③) が増大し、No. 1, 3, 4 の場合は多少減少した。このように、劣化する形式が異なる。これは、硫酸劣化が、水酸化カルシウムの生成量および、ポゾラン反応や潜在水硬性による反応によって消費される水酸化カルシウム量が混和材種別によって異なることや、圧縮強度の増大に伴うペーストの緻密度が相違し、モルタル内部へ浸透する硫酸の量が異なるなどの種々の要因が影響してくるためである。従って、この図からはその要因が混和材の種類の違いか、配合の比率の違いかによるかは判断が困難であり、今後の継続研究が必要である。なお、黒線は上記と同様に、東京都下水道局の断面修復材の規定値であり、5%硫酸水溶液に28日間浸漬した場合、浸透深さを3mm以下と定められている。このとき材齢3日の配合の場合、この規定値を満たす配合はなく、脱型後水中養生を28日間行った配合は、No. 4の配合が規定値を満たした。しかし、今回我々が作製したのはφ5.0×10cmの供試体であり、規定値に使用されているφ7.5×15cmの供試体の場合よりも、比表面積が大きく浸透深さが大きくなった。また、下水道管そのもののコンクリートを対象としているので、上記の規定との比較は参考程度にとどめるべきであると思わ

Compressive Strength(Materials1,3,7,28)

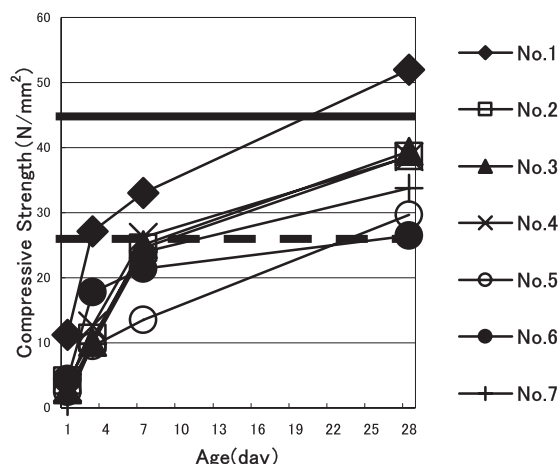


Fig.8 Compressive strength according to the materials instar

れる。

3.3 圧縮強度からの判断

圧縮強度を十分得るには、湿潤養生を十分行いセメントと水との水和反応を十分生じさせる事で密実なコンクリート構造物を得ることができる。また、密実にする事で硫酸の浸透速度が低下すると考えられるので、そのためには初期に高い強度発現が必要となる。そこで本研究では、初期強度が十分に得られる混和材でポゾラン反応性の高いシリカフェーム、高炉フェームを使用した。Fig. 8は標準養生してから材齢別に圧縮強度を表した図である。この図より、材齢3日の標準養生した場合のNo. 6の高炉フェーム及びフライアッシュを混入した配合は初期強度が発現したが、その後材齢7日、28日では長期強度があまり増大がしなかった。次に、材齢7日のときを注目するとNo. 2, 3, 4, 7が同様の圧縮強度の増大が得られており、シリカフェームとフライアッシュによる配合の初期強度は、満足する結果が得られなかった。またNo. 2とNo. 5を比較した場合、砥石粉による強度発現は小さく、既往研究と同じ結果になった。そして、材齢28日の場合、No. 2, 3, 4の配合が同程度の圧縮強度が得られ、No. 7に関しては長期強度が3つの配合の場合に比べ向上しなかった。これは、セメント量が少量であるため、生成される水酸化カルシウムが少なく反応速度が低下したと考えられる。なお、材齢7日ではNo. 4のC50SF12.5BFS25 25WHS12.5の配合が、材齢28日ではNo. 3のC50SF10BFS20FA20の配合が、もっとも高い圧縮強度が得られ、以上の事を希硫酸中での質量変化及び硫酸浸透深さと関連づけて検討する必要がある。また、図上の太線及び、点線の太線は東京都下水道局の断

面修復材の規定値であり、これから分かるように、材齢7日ではNo. 3とNo. 4が規定値を満たし、材齢28日では規定値を満たす配合はなかった。

4. まとめ

(1) 28日間水中養生後に、28日間5%濃度の希硫酸に浸漬した場合、配合の中でもっとも耐硫酸性モルタルとして優れているのはNo. 4のセメント50シリカフェーム12.5高炉スラグ12.5砥石粉12.5の配合であった。なお、この配合は東京都下水道局改修技術マニュアルの断面修復材の質量変化率、及び硫酸浸透深さの規定値を満足している。

(2) 標準養生期間を増大することにより、質量減少率が増加していたが、硫酸浸透深さは養生期間が短い場合より小さくなっていた。これは、養生期間が増大することにより水和反応量が増大し、水酸化カルシウムの生成量が増大するが、強度が増大し蜜実になるため、硫酸が浸透しにくくなるためである。

参考文献

- 1) 若杉哲ほか：高炉フェームによる耐硫酸性モルタルの開発研究, Cement Science and Concrete Technology, No.57, pp.91-96 (2003)
- 2) 米倉亜州夫：下水道用耐硫酸性コンクリートの開発, 電力土木, No.329 (2007)
- 3) 佐藤幸恵, ほか：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの初期養生条件が強度発現に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, No.27, pp. 157-162 (2005)
- 4) 塚常圭介ほか：コンクリートの強度に及ぼすフライアッシュおよびシリカフェームの複合効果に関する研究, コンクリート工学年次工学論文集, No.28, pp.149-154 (2006)
- 5) 東京都下水道局コンクリート改修技術マニュアル, 平成17年